

空氣中無機酸類之檢測方法－離子層析電導度法

中華民國 98 年 10 月 12 日環署檢字第 0980092514 號公告

自中華民國 99 年 1 月 15 日起實施

NIEA A435.71C

一、方法概要

含六種無機酸類（氟化氫（HF）、氯化氫（HCl）、磷酸（H₃PO₄）、溴化氫（HBr）、硝酸（HNO₃）及硫酸（H₂SO₄））之空氣樣品，使用流量在 0.2 至 0.5 L/min 之個人採樣泵以定流量採集於矽膠吸附管吸附後，再以碳酸氫鈉/碳酸鈉緩衝溶液將被吸附之無機酸類進行脫附後，以離子層析儀/電導度偵測器測定樣品中無機酸類之含量。

二、適用範圍

本方法可測定空氣中六種無機酸之個別濃度，其適用範圍依採樣體積而定；於採樣體積為 50 L 之空氣樣品時，其有效分析濃度範圍估計為 0.01 至 5 mg/m³。

三、干擾

所有待測酸之鹽粒將造成正干擾（註 1），氯或次氯酸鹽離子會干擾氯離子之測定且溴亦會干擾溴離子之測定；矽膠估計可收集大氣中 30% 的游離態氯及溴；醋酸根、甲酸根及丙酸根之流洗時間與氯離子及氯離子相近，如果有這些陰離子存在時，可用較弱的沖提液（如 5 mM 之 Na₂B₄O₇）以達到較佳的解析度。

四、設備與材料

- （一）採樣管：長 11 cm、外徑 7 mm、內徑 4.8 mm 的玻璃管，前段含 400 mg，後段含 200 mg 清洗過之 20/40 mesh 矽膠，經火焰封口並備有塑膠封套。前段部分用玻璃纖維固定，兩段中間及後段底部使用胺基甲酸酯泡綿栓固定，該採樣管可依據六、（一）方法製備或使用 Supelco ORBO 53 或同級品。
- （二）個人採樣泵：可調整流量為 0.2 至 0.5 L/min 並含軟性連接管。
- （三）離子層析儀：包括注入閥、樣品迴路、保護管、陰離子層析管、抑制裝置、具溫度補償之電導度偵測器及搭配數據輸出之印表機、紀錄器或積分儀等，且可提供 1 至 5 mL/min 移動相溶液流量及 1400 至 6900 kpa 壓力或適用於各廠牌儀器之特殊規定。

1. 陰離子層析管柱：具苯乙烯—二乙烯基苯（Styrene divinyl benzene-based）或類似材質之層析管柱，對 F^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等離子有良好分離效果者。
 2. 保護管柱：與層析管柱具有相同材質，用以保護陰離子層析管柱，避免污染或損壞。
 3. 抑制裝置：具陽離子交換樹脂薄膜或纖維，能連續將待測陰離子及移動相溶液轉換成酸之型態，或其它類似有效之背景抑制裝置。
- (四) 水浴：具電熱板加熱，且可放置適當體積之燒杯之功能，使用時燒杯應加入適量之試劑水。
- (五) 塑膠離心管：15 mL，且附有刻度及封蓋（註2）。
- (六) 聚乙烯注射針筒：10 mL。
- (七) 濾膜：不含待測陰離子，孔徑為 0.45 μm 及 0.2 μm （或 0.22 μm ）。
- (八) 微量吸管：附可棄式吸頭。
- (九) 量瓶：50 及 100 mL（註2）。
- (十) 計時器：可讀至 1 sec。
- (十一) 聚乙烯瓶：100 mL 或適當體積。
- (十二) 自動取樣玻璃瓶（選擇性）。
- (十三) 天平：可精秤至 0.1 mg。

五、試劑

- (一) 試劑水：經由 0.45 μm 濾膜過濾之去離子水。
- (二) 碳酸氫鈉 ($NaHCO_3$)，試藥級。
- (三) 碳酸鈉 (Na_2CO_3)，試藥級。
- (四) 沖提液：碳酸氫鈉/碳酸鈉緩衝溶液（1.7 mM $NaHCO_3$ /1.8 mM Na_2CO_3 ），溶解 0.5712 g $NaHCO_3$ 及 0.7631 g Na_2CO_3 於 4 L 試劑水中。
- (五) 儲備標準溶液：1000 mg/L（陰離子），取下列試藥級標準品於 105 $^{\circ}C$ 乾燥隔夜後，依表列取用量分別溶解於試劑水中（其中 PO_4^{3-} 標準儲備溶液於 $4 \pm 2^{\circ}C$ 下，可保存 30 天，其餘標準儲備溶液

於 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下可保存 180 天);或購買經濃度確認並附保存期限說明之市售標準儲備溶液。

1. 氟離子：0.2210 g NaF/100 mL
2. 氯離子：0.2103 g KCl/100 mL
3. 溴離子：0.1288 g NaBr/100 mL
4. 磷酸根離子：0.1433 g KH_2PO_4 /100 mL
5. 硝酸根離子：0.1371 g NaNO_3 /100 mL
6. 硫酸根離子：0.1814 g K_2SO_4 /100mL

(六) 標準工作溶液：依據待測陰離子濃度或依導電度偵測器之設定，以沖提液稀釋配製成適當濃度之單一或混合標準工作溶液。

六、採樣及保存

(一) 採樣管之製備 (亦可使用商業化之產品)

1. 矽膠之清洗：將 500 至 600 mL 之試劑水在攪拌下緩慢添加至含 200 mL 矽膠之 1 L 燒杯中，當放熱反應緩和後，在沸水浴中加熱 30 分鐘並偶而攪拌，將水倒出並用試劑水清洗 4 至 5 次，重複清洗步驟至空白矽膠經離子層析分析顯示不含待測物後，並置於 100°C 烘箱中乾燥直到可自由流動後備用。
2. 採樣管：將長 11 cm、外徑 7 mm、內徑 4.8 mm 的玻璃管前段及後段分別填入 400 mg 及 200 mg 清洗乾淨之 20/40 mesh 矽膠，在兩段中間及後段底部使用胺基甲酸酯泡綿栓，用 6 mm 直徑、1 mm 厚的玻璃纖維過濾栓將前段固定 (Gelman 66088)。

(二) 採樣

1. 用軟管連接具有和採樣用相同型式之採樣管，將個人採樣泵的流量調至 0.2 至 0.5 L/min，使用具有校正追溯性之流量計校正每一具個人採樣泵，確定個人採樣泵流量，如流量未在 0.2 至 0.5 L/min 時，重新調整流量後進行校正；當採集氟化氫樣品時，流量不可大於 0.3 L/min。
2. 採樣前瞬間將採樣管兩端切開，並與個人採樣泵連接。
3. 開啟個人採樣泵進行採樣，總採集空氣量為 3 至 100 L。
4. 採樣完成後以塑膠蓋封住採樣管。

(三) 樣品保存

採樣完成後，樣品在室溫下保存期限為 21 天。

七、步驟

(一) 樣品前處理

1. 用銼刀在採樣管主要吸附劑前端劃線。
2. 在劃線位置將採樣管折斷，將玻璃纖維過濾栓及前段吸附劑倒入離心管。
3. 將後段吸附劑倒入另一離心管，並丟棄胺基甲酸酯栓。
4. 添加 6 至 8 mL 的沖提液至各離心管，在沸騰水浴中加熱 10 分鐘。

注意：供脫附用之沖提液必須與層析時所用之沖提液取自相同批次，以避免碳酸根/碳酸氫根尖峰靠近氟離子及氯離子之尖峰。

5. 待其冷卻後，用沖提液稀釋至 10 mL。
6. 將離心管封蓋並劇烈搖動使其混合均勻。

(二) 儀器設定

1. 根據製造商的操作手冊或下述離子層析儀之設定條件。
沖提液：1.7 mM NaHCO₃/1.8 mM Na₂CO₃；流量：3 mL/分鐘
管柱：陰離子分離管柱、保護管柱、抑制管柱。
導電度設定：10 μS 全刻度
2. 選擇 50 μL 或適當體積之樣品迴路。(註 3)

(三) 檢量線製備

1. 注入含有單一或混合待測陰離子之標準溶液，在特定層析條件下，各離子的滯留時間為一定值，可依其滯留時間，予以定性。
2. 精取適當之單一或混合標準工作溶液，配製一個空白和至少五種不同濃度的檢量線標準溶液，其濃度範圍如 0.5 至 50 mg/L 或其他適當範圍，依檢測結果之波峰面積、高度或感應強度與注入濃度的關係，製作各別待測陰離子之檢量線。
3. 檢量線製備完成應即以第二來源標準品配製檢量線中點濃度之標準品進行確認，其相對誤差值應在±15%以內。

(四) 樣品分析

將樣品以 0.45 μm 之濾膜過濾後，以注射針筒將樣品注滿樣品迴路，再打開樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液流入離子層析儀中（亦可依個別儀器之自動化樣品注入設備操作），並依波峰面積、高度或感應強度，由檢量線求得樣品中待測陰離子含量。（註 4）

（五）空白分析

每批次取 5 至 6 支採樣管，依步驟七（一）及（四）進行前處理及分析，求每支空白採樣管中所含陰離子濃度，再計算得出一空白平均值。

八、結果處理

（一）採氣量

流經採樣管之總採氣量

$$V_m = \frac{(T)(Q)}{1000}$$

V_m = 總採氣量， m^3

T = 採樣時間，min

Q = 採樣流率

標準狀態（0°C, 760 mmHg）之總採氣量

$$V_N = V_m \times \frac{P_A}{760} \times \frac{273}{273 + t_A}$$

V_N = 標準狀態（0°C 和 760 mmHg）下之總採氣量， Nm^3

P_A = 大氣壓力，mmHg

t_A = 大氣溫度，°C

（二）空氣中酸之濃度：由樣品溶液測得之波峰面積、高度或感應強度，代入檢量線計算出相對應的濃度。

$$C = \frac{(C_f \times V_s + C_b \times V_s - C_{fb} \times V_b - C_{bb} \times V_b) \times F}{V_N}$$

$$C' = \frac{C \times 22.4}{M_{Acid} \times 1000}$$

其中

C ：空氣中酸之濃度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

C' ：空氣中酸之濃度，ppm (v/v)

C_f ：前段樣品中陰離子濃度 (mg/L)

C_b ：後段樣品中陰離子濃度 (mg/L)

V_s ：樣品溶液的體積 (mL)

C_{fb} ：平均空白樣品前段陰離子濃度 (mg/L)

C_{bb} ：平均空白樣品後段陰離子濃度 (mg/L)

V_b ：空白樣品溶液的體積 (mL)

F (由陰離子至酸之轉換因子)=1.053 (HF)；1.028 (HCl)；1.032 (H₃PO₄)；1.012 (HBr)；1.016 (HNO₃)；及 1.021 (H₂SO₄)

M_{Acid} = 無機酸類之分子量 (g/g-mole)

九、品質管制

- (一) 檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線查核：每日分析前、沖提液重新配製、每批次或每十二小時為週期之樣品分析前及完成樣品分析後，應執行檢量線查核，其相對誤差值應在±15%以內。
- (三) 現場空白樣品：同一採樣現場，每批次或每十個樣品應有二個以上現場空白樣品。
- (四) 查核樣品：每批次或每十個樣品至少應執行一個查核樣品分析，回收率應介於 85—115%。

十、精密度與準確度

略

十一、參考文獻

- (一) NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed.; Eller, P.M., Ed.; V. 1, Method 7903; U.S. Department of Health and Human Service, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Division of

Physical Sciences and Engineering, Cincinnati, OH, August, 1994.

- (二) Cassinelli, M.E. and D.G. Taylor. Airborne Inorganic Acids, ACS Symposium Series 149, 137-152 (1981).
- (三) DataChem, Inc. NIOSH Analytical Sequences #7546, #7357, and #7594 (unpublished, 1992).
- (四) DataChem Laboratories, NIOSH Sequences #7923-C,D (unpublished, Jan. 25, 1994).
- (五) Cassinelli, M.E. Development of a Solid Sorbent Monitoring Method for Chlorine and Bromine in Air with Determination by Ion Chromatography." Appl. Occup. Environ. Hyg., 6:215-226(1991).
- (六) NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V. 7, P&CAM 339; U.S. Department of Health and Human Services, (NIOSH) Publication No. 82-100 (1982).
- (七) NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V. 5, P&CAM 268; U.S. Department of Health and Human Services, (NIOSH) Publication No. 82-100 (1982).
- (八) Cassinelli, M.E. Laboratory Evaluation of Silica Gel sorbent Tubes for Sampling Hydrogen Fluoride," Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 47(4):219-224 (1986).
- (九) Cassinelli, M.E. and P.M. Eller. Ion Chromatographic Determination of Hydrogen Chloride, Abstract No. 150, American Industrial Hygiene Conference, Chicago, IL (1979).

註 1：揮發性酸類（HCl、HBr、HF、及 HNO₃）之鹽粒若存在於空氣樣品中，將被收集在玻璃纖維過濾栓上，如要測定彼等鹽類之濃度，可將玻璃纖維過濾栓與前段吸附劑分離並單獨分析。

註 2：用無磷溫和清潔劑徹底洗淨器皿，並用去離子水徹底沖洗，使陰離子空白值降至最低。

註 3：流經離子層析儀的全部樣品、沖提液及水必須先經過濾，以避免阻塞系統的閥或管柱。

註 4：如果樣品波峰面積、高度或感應強度超過檢量線線性範圍，則用沖提液稀釋，重新分析並於計算時乘以適當之稀釋因子。